

Rec'd PCT/PTO 08 DEC 2004

PCT/JP 03/07637

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/517206

09.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 1 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 6 9 0 6 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 9 0 6 9]

出 願 人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

REC'D 29 AUG 2003

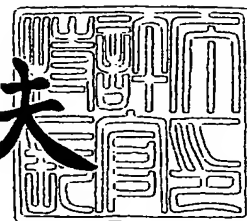
W/036 BET

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 6 4 0 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01205

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 七里 徳重

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機EL素子用光硬化性接着剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射後、光を遮断した後にも反応が進行し、硬化が完了することを特長とする有機EL素子封止用光硬化性接着剤組成物。

【請求項2】 光カチオン重合性化合物、光カチオン性重合開始剤および充填剤からなることを特徴とする請求項1記載のEL素子封止用光硬化性接着剤組成物。

【請求項3】 光カチオン重合性化合物、光カチオン性重合開始剤、充填剤および脂肪族水酸基含有化合物及びポリエーテル化合物からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の化合物からなることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子封止用光硬化性接着剤組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載のEL素子封止用光硬化性接着剤組成物を防湿性基材に塗布した後、光を照射して、該接着剤が硬化するまでの間に防湿性基材を有機EL素子と貼合して封止することを特徴とする有機EL素子の封止方法。

【請求項5】 防湿性基材を有機EL素子と貼合して封止した後に加熱して硬化を促進せしめることを特徴とする請求項4に記載の有機EL素子の封止方法。

【請求項6】 請求項4又は5に記載の封止方法にて封止されてなることを特徴とする有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）の封止用接着剤組成物、該接着剤組成物を用いたEL素子の封止方法および該封止方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機EL材料を発光層に用いた電界発光素子は、自己発光を行うため視認性が

良く、薄膜での形成が可能なため素子の薄型化が可能で、直流低電圧駆動素子を実現するものとして注目を集めている。

しかし、有機EL素子の発光材料や電極は、水分等による酸化により特性が劣化し易いために、封止をしていない有機EL素子を大気中で駆動させると発光特性が急激に劣化する。これらの問題を解決し実用的な有機EL素子を得るためには、素子を封止して長寿命化を図る必要があり、具体的には、例えば、特開平9-148066号公報のように、積層構成体部分を金属またはガラス等の気密容器で封止する方法が一般に取られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前述した気密容器で封止する方法は、接着剤を用いて素子を封止した後に、熱や光により接着剤を硬化させて封止を行う方法が採られており、接着剤を硬化する際に、素子が直接熱や光にさらされるために素子の性能が低下し易く、場合によっては劣化してしまうという問題があった。さらに、光照射時に発生するガスが素子内に充満し素子の劣化を促進し易いという問題もあった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、光照射後、光を遮断した後にも反応が進行し、硬化が完了する有機EL素子封止用光硬化性接着剤組成物である。

【0005】

請求項2記載の発明は、光カチオン重合性化合物、光カチオン性重合開始剤および充填剤からなる請求項1記載のEL素子封止用光硬化性接着剤組成物である。

【0006】

請求項3記載の発明は、光カチオン重合性化合物、光カチオン性重合開始剤、充填剤および脂肪族水酸基含有化合物及びポリエーテル化合物からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の化合物からなる請求項2記載の有機EL素子封止用光硬化性接着剤組成物である。

【0007】

請求項 4 記載の発明は、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の E L 素子封止用光硬化性接着剤組成物を防湿性基材に塗布した後、光を照射して、該接着剤が硬化するまでの間に防湿性基材を有機 E L 素子と貼合して封止する有機 E L 素子の封止方法である。

【0008】

請求項 5 記載の発明は、防湿性基材を有機 E L 素子と貼合して封止した後に加熱して硬化を促進せしめる請求項 4 に記載の有機 E L 素子の封止方法である。

【0009】

請求項 6 記載の発明は、請求項 4 又は 5 に記載の封止方法にて封止されてなる有機 E L 素子である。

【0010】

本発明においては、素子を封止するための背面板に光硬化性接着剤を塗布し、該接着剤に光を照射して接着剤を活性化させた後に、光を遮断し、背面板と素子を形成した基板を貼合させて素子を封止する方法であるために、素子が熱や光にさらされることがなく素子が封止される。さらに、光照射時の発生ガスが素子内に充満することなく素子を封止できる。

【0011】

上記有機 E L 素子用光硬化性接着剤は、光照射後、光を遮断した後にも反応が進行し、硬化が完了する接着剤であれば特に限定されないが、光カチオン重合性化合物、光カチオン性重合開始剤および充填剤を含む光硬化性接着剤が好適に用いられる。

【0012】

上記光カチオン重合性化合物としては、分子内に少なくとも 1 個の光カチオン重合性の官能基を有する化合物であればよく、特に限定されるものではないが、例えば、分子内に少なくとも 1 個のエポキシ基、オキセタン基、水酸基、ビニルエーテル基、エピスルフィド基、エチレンイミン基等の光カチオン重合性の官能基を有する化合物が挙げられる。

【0013】

また、上記光カチオン重合性化合物の分子量は、特に限定されるものではなく

、モノマー状、オリゴマー状、ポリマー状のいずれであってもよい。上記光カチオン重合性化合物は単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されてもよい。

【0014】

上記光カチオン重合性化合物としては、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ基含有化合物が好適に用いられる。上記エポキシ基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等の2官能以上のエポキシ樹脂が挙げられ、市販品としては、例えば「エピコート828」、「エピコート1001」、「エピコート1002」（以上、ジャパンエポキシレジン社製）等が挙げられる。

【0015】

上記エポキシ基含有化合物の他の例としては、エポキシ基含有モノマーやエポキシ基含有オリゴマーの付加重合体、例えば、エポキシ基含有のポリエステル樹脂、エポキシ基含有ポリウレタン樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等のエポキシ基含有樹脂が挙げられる。この際、硬化後の樹脂に適度な柔軟性を付与するために、可撓性のエポキシ樹脂を用いることも可能である。

上記エポキシ基含有化合物は単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されても良い。

【0016】

本発明における光カチオン重合開始剤はイオン性光酸発生タイプであっても良いし、非イオン性光酸発生タイプであっても良い。上記イオン性光酸発生タイプの光カチオン重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノール-アルミニウム錯体などの有機金属錯体類等が挙げられる。これら光カチオン重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されても良い。

【0017】

上記イオン性光酸発生タイプの光カチオン重合開始剤の具体例としては、特に限定されるものではなく、例えば、「アデカオプトマーSP150」、「アデカオプトマーSP170」（以上、旭電化工業社製）、「UVE-1014」（ゼネラルエレクトロニクス社製）、「CD-1012」（サートマー社製）等の市販品が用いられ得る。

【0018】

上記非イオン性光酸発生タイプの光カチオン重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート等が挙げられる。

【0019】

上記光カチオン重合開始剤の量は、特に限定されるものではなく、上記光カチオン重合性化合物100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。カチオン重合開始剤が0.1重量部未満の場合は、光カチオン重合が十分に進行しなかったり、反応が遅くなりすぎたりする可能性がある。また、10重量部を越えると、反応が速くなりすぎて、作業性が低下したり、反応が不均一になり易くなったりする可能性がある。

【0020】

本発明による光硬化性接着剤組成物には、光照射後の可使時間及び硬化時間を制御するため、本発明の課題達成を阻害しない範囲で、脂肪族水酸基含有化合物、及びポリエーテル化合物からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の化合物（反応調節剤と称す）が含有されていても良い。上記反応調節剤を上記光硬化性接着剤に添加することにより可視時間、硬化時間の調整が可能となり作業性を大幅に向上せしめることが出来る。上記反応調節剤としては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多官能水酸基含有化合物が挙げられ、上記ポリエーテル化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリアルキレンオキサイド等が挙げられる。これらの内ポリアルキレンオキサイドが好適に用いられ、特にポ

リオキシテトラメチレングリコールが好適に用いられる。

また、上記ポリアルキレンオキサイドの末端は、特に限定されず水酸基でも良いし、他の化合物によりエーテル化、エステル化されていても良いし、エポキシ基等の官能基となっても良く、水酸基、エポキシ基等は上記カチオン重合性化合物と反応するので好適に用いられる。

さらに、ポリエーテル化合物として、ポリアルキレンオキサイド付加ビスフェノール誘導体も好適に用いられ、特に末端が水酸基又はエポキシ基を有する化合物が特に好適に用いられる。これら化合物の市販品としては、リカレジンBPO-20E、リカレジンBEO-60E、リカレジンEO-20、リカレジンPO-20（いずれも新日本理化社製）が用いられる。

【0021】

上記脂肪族水酸基含有化合物、及びポリエーテル化合物からなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の化合物の量は、特に限定されず、必要とされる可使用時間及び硬化時間に応じて適宜決定されて添加されるが、一般的には、光硬化性化合物100重量部に対して、1～30重量部が添加され、好ましくは5～20重量部が添加される。

本発明のEL素子封止用光硬化性接着剤は、光を照射した後硬化反応が進行し、接着が出来なくなるまでの可使用時間が5分以上であることが望ましい。可使用時間が5分より短いと、基板等を張り合わせる前に硬化進行してしまい、十分な接着強度を得られなくなることがあるからである。

【0022】

本発明の有機EL素子用光硬化性接着剤組成物には、透湿性及び接着強度等を改良するために、コロイダルシリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー等の粉体、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーン等の無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズ、フッ素樹脂ビーズ等の有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーン等の有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース等の単繊維等が添加されていてもよい。

また、セル内への水分の浸入を防ぐため、接着剤組成物に吸水材等が添加され

ていても良い。吸水材の具体例としては、シリカゲル、モレキュラーシーブ、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム等アルカリ土類金属の酸化物が挙げられる。

【0023】

さらに、本発明によるEL素子封止用光硬化性接着剤組成物には密着性向上剤、補強剤、軟化剤、可塑剤、粘度調整剤等の各種添加物が含有されていても良い。

【0024】

本発明によるEL素子封止用光硬化性接着剤組成物の製造方法としては、特に限定はされないが、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー、ニーダー、三本ロール等の混合機を用いて、常温もしくは加温下で、光カチオン重合性化合物、光カチオン重合開始剤、充填材、脂肪族水酸基含有化合物又はポリエーテル化合物及び添加剤等の各所定量を混合することにより、所望の光硬化性接着剤組成物を得ることができる。尚、上記光硬化性接着剤組成物の製造は光を遮断した状態で行われることが望ましい。

【0025】

本発明の光硬化性接着剤組成物を接合部材（被着体）に塗布し、ついで、上記接着剤組成物に光を照射することにより活性化した後に、他方の基材と接合し、光硬化性接着剤組成物を光カチオン重合させ、硬化せしめればよい。この際、一方の接合部材と他方の接合部材との接合を円滑に行うために、活性化された後、可及的速やかに、好ましくは10分以内に双方の接合部材の接合を行うことが望ましい。

【0026】

上記の封止過程は、常温常圧で出来るものであるが、水分の制御された空間内や減圧下で行うことが望ましい。

【0027】

上記接着剤を活性化するために用いられる光源としては特に限定されるものではなく、例えば、マイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線、 γ 線等が挙げられるが、特に取り扱いが簡便で、比較的高エネルギーを得ることの出来る紫外線

が好適に用いられる。特に好適に用いられるのは波長が200～400 nmの紫外線である。上記紫外線を照射する光源としては、例えば高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ等の適宜の光源が挙げられる。

【0028】

光照射後、光硬化性接着剤組成物の硬化反応をより促進し、硬化時間を短縮するために、素子を劣化させない範囲で、加熱等による他の硬化手段が併用されても良い。この際の加熱温度は50～100℃が好ましい。

【0029】

上記封止方法にて封止されてなる有機EL素子もまた、本発明の1つである。

【0030】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明する

(有機EL素子基板の作製)

ガラス基板(25mm×25mm×0.7mm)にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。上記透明支持基板をアセトン、アルカリ水溶液、イオン交換水、イソプロピルアルコールにてそれぞれ15分間超音波洗浄した後、煮沸させたイソプロピルアルコールにて10分間洗浄し、さらにUV-オゾンクリーナ(NL-UV253、日本レーザー電子社製)にて直前処理を行った。次に、この透明支持基板を真空蒸着装置の基板フォルダに固定し、素焼きの坩堝にN,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(α -NPD)を200mg、他の異なる素焼き坩堝にトリス(8-ヒドロキシキノリル)アルミニウム(A1q3)を200mg入れ、真空チャンバー内を、 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、 α -NPD入りの坩堝を加熱し、 α -NPDを蒸着速度15Å/sで基板に堆積させ、膜厚600Åの正孔輸送層を成膜した。次いでA1q3の坩堝を加熱し、15Å/sの蒸着速度で(A1q3)膜を形成した。その後、透明支持基板を別の真空蒸着装置に移し、この真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ボートにフッ化リチウム200mg、別のタングステン製ボートにアルミニウム線1.0gを入れた。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してフッ化リチウムを0.2Å/sの蒸着速度で5Å成膜した後、

アルミニウムを 20 \AA/s の速度で 1000 \AA 成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し透明支持基盤を取り出して透明支持基盤上に作製した有機 EL 素子基板を得た。

【0031】

(接着剤組成物の調製)

表 1 の組成に従って、各材料を、ホモディスパー型攪拌混合機（ホモディスパー L 型、特殊機化社製）を用い、攪拌速度 3000 rpm で均一に攪拌混合して、光硬化性接着剤組成物を調製した。

【0032】

(素子の封止)

上記で得られた EL 素子封止用光硬化性接着剤組成物をガラス製背面板にディスペンサーにて塗布し、高圧水銀灯を用いて波長 365 nm の紫外線を照射量が 2400 mJ/cm^2 となるように照射した。その後、窒素ガスを流通させたグローブボックス中で、有機 EL 素子基板と光硬化性接着剤を塗布したガラス製背面板を貼合後、10 分間放置し接着剤組成物を硬化して有機 EL 素子を封止した。

尚、実施例 3 においては、貼合後 60°C で 5 分間加熱して接着剤のあと硬化を行った。

【0033】

[評価]

(硬化性及び硬化時間)

上記で得られた EL 素子を用いて、照射終了後、5 分毎に、素子基板と背面板が手でずれるかどうかを試験し、硬化性を下記の基準で評価し、ズレが無くなった時間を硬化時間とした。結果を表 1 に示した。

○：全くずれない。

×：接着剤が柔らかくずれた。

(セル評価)

封止された EL 素子を温度 60°C 、湿度 90% の条件下に 100 時間暴露した後、10 V の電圧を印加し素子の発光状態（発光及びダークスポット、ダークラインの有無）を目視で観察し、下記の基準で評価を行った。結果を表 1 に示した。

。

尚、比較例 1 のセルは接着剤が硬化していなかったためセル評価は行わなかった。

○：ダークスポット無く均一に発光

△：発光するがダークスポット、ダークライン有り

×：全く発光せず

【0034】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
接 着 剤 組 成	光重合性化合物	エピコート828	50	50	50	50
		エピコート4004	30	30	30	30
	反応調節剤	PTMG1000	10	10	10	10
		リカレジンBPO-20E	-	-	-	-
	光重合開始剤	アデカオプトマトSP170	1	1	1	1
硬化条件	充填材	シリカ	10	10	10	10
	照射時期	貼合わせ前照射		貼合わせ後照射		
	照射量 (mJ/cm^2)	2400	2400	2400	2400	4800
	後加熱 ($60^\circ\text{C} \times 5\text{分}$)	無	無	有り	-	-
	硬化性	○	○	○	×	○
硬化性	硬化時間 (分)	20	20	10	-	-
	セル評価	○	○	○	-	×

・エピコート828：ビスフエノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製）
 ・エピコート4004：ビスフエノールF型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製）
 ・PTMG1000：ポリブチレンジグリコール（三菱化学社製）
 ・リカレジンBPO-20E：ポリブチレンジグリコール付加ビスA型エポキシ（新日本理化社製）
 ・アデカオプトマトSP170：光カチオン重合開始剤（旭電化社製）
 ・シリカ：アエロジル200（日本アエロジル社製）

【0035】

【発明の効果】

本発明の有機EL素子封止用光硬化性接着剤組成物は上記の通りであるので光照射後、光を遮断した後にも反応が進行し、硬化が完了するので、素子が直接光や熱にさらされることが無いので有機EL素子封止に好適な接着剤であり、該接着剤を使用することにより素子への直接の光照射、もしくは高温に長時間晒すことなく素子の劣化等の防止が可能となる。さらに素子を封止する前に光照射を行うため、光照射時の発生ガスを素子内に充満させることなく封止できる。以上から、素子を劣化させることなく封止できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 素子の劣化を起こすことなく良好な封止が行われる有機EL素子封止用光硬化性接着剤、及び該接着剤を用いた有機EL素子の封止方法並びに該接着剤により封止された有機EL素子の提供。

【解決手段】 光照射後、光を遮断した後にも反応が進行し、硬化が完了することを特長とする有機EL素子封止用光硬化性接着剤組成物、及び該接着剤を用いた有機EL素子の封止方法、並びに該接着剤により封止された有機EL素子。

【選択図】 なし

特願 2002-269069

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
 住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 氏 名 積水化学工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
 住所変更
 住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 氏 名 積水化学工業株式会社

3. 変更年月日 2003年 5月 9日
[変更理由] 住所変更
 住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 氏 名 積水化学工業株式会社